

DE 11/EP 99 / 03216
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EV
REC'D 15 SEP 1999
WIPO PCT

Bescheinigung

EP 99 / 5272

Die Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH in Berlin/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur mikrobiellen Laugung von sulfidhaltigen Materialien
und Verwendung von schwefelhaltigen Aminosäuren bei der
mikrobiellen Laugung"

am 30. Juli 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 22 B und C 12 P der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 16. August 1999
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Wehner

Wehner

Aktenzeichen: 198 36 078.9

31.08.99 8

GULDE HENGELHAUPT ZIEBIG
PATENTANWÄLTE

European Patent Attorneys
Berlin - München

GULDE HENGELHAUPT ZIEBIG Lützowplatz 11-13, 10785 Berlin

Klaus W. Gulde, Dipl.-Chem.
Jürgen D. Hengelhaupt, Dipl.-Ing.
Dr. Marlene K. Ziebig, Dipl.-Chem.
Dieter A. Dimpel, Dipl.-Ing.

Lützowplatz 11-13
D-10785 Berlin
Tel.: 030/264 13 30
Fax: 030/264 18 38
e-mail: PatentAttorneys.GHZ@t-online.de

Unser Zeich./our reference
P54598DE-Zie
Datum/date
Berlin, 30.07.1998

Hahn-Meitner-Institut Berlin
Glienicker Str. 100
D - 14109 Berlin

*Verfahren zur mikrobiellen Laugung von sulfidhaltigen
Materialien und Verwendung von schwefelhaltigen
Aminosäuren bei der mikrobiellen Laugung*

Verfahren zur mikrobiellen Laugung von sulfidhaltigen Materialien und Verwendung von schwefelhaltigen Aminosäuren bei der mikrobiellen Laugung

10

Beschreibung

15 Die Erfindung betrifft ein effektives und umwelt-
schonendes Verfahren zur mikrobiellen Laugung von
sulfidhaltigen Materialien, insbesondere von Sulfid-
erzen wie z. B. Pyrit, Markasit, Chalkopyrit, Bornit
oder Covellin, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der
wäßrigen Laugungsflüssigkeit schwefelhaltige Aminosäu-
ren oder deren Derivate zugesetzt werden. Gegenstand
20 der Erfindung ist auch die Verwendung von schwe-
felhaltigen Aminosäuren oder deren Derivaten bei der
mikrobiellen Laugung sulfidhaltiger Materialien, insbe-
sondere bei der Laugung von Pyrit.

Die mikrobielle Laugung ist ein bekanntes Verfahren der Biohydrometallurgie zum Herauslösen von Metallen aus Erzen und anderen mineralischen Rohstoffen durch Einwirkung von Mikroorganismen. Eine zentrale Rolle im Chemismus der Erzlaugung spielen die obligat chemolithoautotrophen *Thiobacillus*-Arten wie *T. ferrooxidans* und *T. thiooxidans*, deren Energiequellen Sulfide, elementarer Schwefel und lösliche Thiosulfate sind, alternativ aber auch Eisen(II)-Ionen sein können. In jedem Fall führt die mikrobielle Einwirkung bis zum Sulfat. Beispielhaft sei hierzu US 2.829.964 erwähnt, das einen cyclischen Laugungsprozeß unter Verwendung von eisen-

5 oxidierenden Bakterien beschreibt. Hierbei wird das Erz mit einer bakteriell gewonnenen schwefelsauren Fe(III)-Sulfat-Lösung gelaugt. Danach werden Lauge und Gangart getrennt, der Metallgehalt der Lauge extrahiert und die Fe(II)-haltige Endlauge wieder bakteriell oxidiert.

10 In der Literatur werden auch eine Reihe von Verfahren zur Verbesserung der Erzlaugung, insbesondere zur Steigerung der Laugungsgeschwindigkeit, vorgeschlagen, die vor allem die Verwendung von oberflächenaktiven Substanzen vorsehen (D.W. Duncan, P.C. Trussell and C.C. Walden, Leaching of Chalcopyrite with *Thiobacillus ferroxidans*: Effect of Surfactants and Shaking, 1964, *Applied Microbiology*, 12(2) 122-126; I. Palencia, F. Carranza and J. Pereda, Influence of block Copolymers on the Microbiological Leaching of Pyrites by Discontinuous Operation, 1984, *Tenside Detergents*, 21(2) 90-93; N. Wakao, M. Mishina, Y. Sakurai and H. Shiota, Bacterial Pyrite oxidation III. Adsorption of 15 *Thiobacillus ferrooxidans* cells on solid Surfaces and its Effects on Iron Release from pyrite, 1984, *J. Gen. Appl. Microbiol.*, 30, 63-67).

20

Es wird angenommen, daß diese Substanzen - hauptsächlich Tenside oder Polysaccharide sowie Peptide oder Proteine - den Kontakt zwischen den Bakterien und dem Sulfid verbessern und so der Angriff der Bakterien erleichtert wird.

30 Die verwendeten Tenside haben allerdings den Nachteil, daß sie biologisch nicht oder nur schwer abbaubar sind und keine umweltschonenden Substanzen darstellen. Peptide und Proteine als grenzflächenaktive Verbindungen zeigen umstrittene Wirkungen beim Laugungsverfahren.

35

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein effektives Laugungsverfahren mit verbesserter Auflösungsrate zur Verfügung zu stellen, bei dem keine umweltschädigenden Zusätze verwendet werden.

10 Es wurde nun überraschend gefunden, daß der bakterielle Angriff der *Thiobacillus*-Spezies auf die sulfidhaltigen Materialien stark beschleunigt werden kann, wenn der wässrigen Laugungsflüssigkeit eine Aminosäure ausgewählt aus Cystein, Methionin oder deren Derivaten oder ein Gemisch dieser Verbindungen in niedriger Konzentration zugesetzt wird.

15 Als Derivate, die im erfindungsgemäßen Laugungsverfahren eingesetzt werden können, kommen insbesondere das Homocystein und Amide oder Ester vom Cystein, Methionin oder Homocystein in Frage. Das Homocystein ist ein Abkömmling des Methionins, bei dem die Methylgruppe an Schwefel durch Wasserstoff ersetzt ist, so daß das Homocystein ebenso wie das Cystein eine Sulfhydrylgruppe aufweist. Erfindungsgemäß können sowohl die Racemate als auch die optische aktiven Formen der Aminosäuren zur Anwendung kommen.

20 Es hat sich gezeigt, daß eine optimale Wirkung dann erreicht wird, wenn die Konzentration der zugesetzten Aminosäure(n) oder deren Derivate in der wässrigen Laugungsflüssigkeit klein ist und insbesondere $8 \cdot 10^{-3}$ M nicht überschreitet. Besonders bevorzugt sind Konzentrationen von $8 \cdot 10^{-4}$ bis $8 \cdot 10^{-5}$ M. Der pH-Wert der Laugungsflüssigkeit wird auf 1,0-4,0 eingestellt, vorzugsweise auf 1,5-2,0 und besonders bevorzugt auf 1,6. Die Einstellung erfolgt mittels geeigneter Pufferlösungen, beispielsweise dem Tuovinen-Puffer (Arch. Mikrobiol. 88, 285-298 (1973)).

Für die Durchführung des Laugungsverfahrens gibt es erfindungsgemäß zwei Möglichkeiten. Zum einen kann die Laugungsflüssigkeit sowohl die *Thiobacillus*-Species als auch die schwefelhaltigen Aminosäuren bzw. deren Derivate beinhalten. Diese Ausführungsform ist bevorzugt. Alternativ ist es auch möglich, daß als Laugungsflüssigkeit lediglich die verdünnte Aminosäurelösung dient und die Thiobacillen erst der ablaufenden und rezyklierten Flüssigkeit (z. B. außerhalb der Halde) zugefügt werden. Von diesen beiden Möglichkeiten unberührt bleiben die dem Fachmann gut bekannten prinzipiellen Methoden der Erzlaugung, die Hang-, Halden- oder in-situ-Laugung. Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf alle drei Erzlaugungsverfahren in der Praxis anwendbar.

Als *Thiobacillus*-Species ist erfindungsgemäß *T. ferro-oxidans* bevorzugt. Dieser Stamm ist acidophil und kommt in sauren Wässern von Erzbergwerken vor. Detaillierte Untersuchungen zum Wachstum dieses Stammes sind ebenfalls in Arch. Mikrobiol. 88, 285-298 (1973) von Tuovinen O.H. et al. beschrieben.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren steht damit eine effektive Methode zur Erzlaugung, insbesondere von Pyrit, zur Verfügung, die im Gegensatz zu den jetzigen Methoden, wie beispielsweise der Cyanidlaugung, keine Gefahr für das ökologische Gleichgewicht der Umgebung bedeutet. Die erfindungsgemäß eingesetzten Aminosäuren und ihre Derivate sind umweltschonende und billige Ausgangsprodukte. Sie werden in sehr geringen Konzentrationen eingesetzt und bewirken eine wesentliche Verbesserung der bakteriellen Auflösung von metallischen Sulfiden (z. B. FeS_2). Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt somit beispielsweise eine Beschleunigung der mikrobiellen Kupfer- oder Goldgewinnung aus Pyriterzen.

5 Gegenstand der Erfindung ist auch die neue Verwendung von schwefelhaltigen Aminosäuren, deren Derivate oder deren Gemischen bei der mikrobiellen Laugung von sulfidhaltigen Materialien, insbesondere von Sulfiderzen.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

10

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

15 Präparation von Pyritschichten mittels Niederdruck-MOCVD-Anlage (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)

15

20 Bei der metallorganischen chemischen Gasphasenabscheidung (MOCVD) handelt es sich um ein Verfahren zur Präparation von dünnen Polykristallen und epitaktischen Schichten. Dabei werden die Schichten aus der Gasphase abgeschieden. Als Ausgangsstoffe (Precurensen) dienen meist metallorganische Verbindungen. Der Abscheidevorgang läuft wie folgt ab: Ein Trägergas wird durch sogenannte Bubbler geleitet. Im Bubbler befinden sich die metallorganischen Verbindungen in flüssiger oder fester Form. Die Ausgangsstoffe werden dadurch in das Trägergas aufgenommen. Das Trägergas transportiert die Ausgangsverbindungen an einem geheizten Substrat vorbei. Die Ausgangsverbindungen enthalten die Elemente, mit denen die Schicht gebildet werden soll. In einer Reaktion zersetzen sich die Verbindungen über der Substratoberfläche. Dadurch werden die zur Schichtbildung beitragenden Elemente freigesetzt. Diese lagern sich an der Substratoberfläche an und bilden somit die Schicht. Die überschüssigen Zerfallsprodukte werden mit dem Trägergas der Abluft zugeführt. Für das vorliegende

30

35

Beispiel wurden die Pyritschichten mit der MOCVD-Anlage präpariert wie sie in „Solar Energy Materials and Solar Cells“ 1993, 29, 289-370 beschrieben ist. Als geeigneter Schwefelprecursor wurde elementarer Schwefel verwendet. Als Eisenprecursor wurde zur Präparation von Pyrit Eisenpentacarbonyl $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ verwendet.

Beispiel 2:

*Beschleunigung der bakteriellen Auflösung der Pyritschichten mit *Thiobacillus ferrooxidans* in Gegenwart von Cystein*

Jeweils 1 cm^2 der gemäß Beispiel 1 unter Verwendung von elementarem Schwefel als Precursor präparierten Pyritschichten von 100 nm Dicke (als $\text{S}^\circ\text{-FeS}_2$ bezeichnet) wurden in einer in-situ Pyrit-Kulturkammer mit je 300 μl der wäßrigen Lösungen bzw. Suspensionen aus *Thiobacillus ferrooxidans*-Zellen und Cystein in Konzentrationen von $8 \cdot 10^{-2}$ bis $8 \cdot 10^{-5}$ M versetzt. Der pH-Wert der Lösungen wurde mittels Tuovinen-Puffer auf 1,6 eingestellt (für 1 Liter : $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 0,4$ g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} = 0,4$ g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 0,4$ g, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} = 33,3$ g, ohne Zugabe von Eisen(II)) [vgl. Tuovinen und Kelly in „Arch. Mikrobiol. 88, 285-298 (1973)“].

In Abb. 1 ist der Pyritkorrosionsgrad (oder die Auflösungsrate) in [%] in Abhängigkeit von der Zeit in [Tagen] für die verschiedenen Lösungen aufgetragen. Es wird deutlich, daß die bakterielle Pyritauflösungsrate bei Anwesenheit einer schwefelhaltigen Aminosäure in Konzentrationen unter $8 \cdot 10^{-3}$ M stark beschleunigt wird. Bei Konzentrationen von $8 \cdot 10^{-4}$ M und $8 \cdot 10^{-5}$ M Cystein in der Lösung tritt keine lag-Phase mehr ein und bereits nach 10-11 Tagen wird ein Pyritkorrosionsgrad von 100 % erreicht.

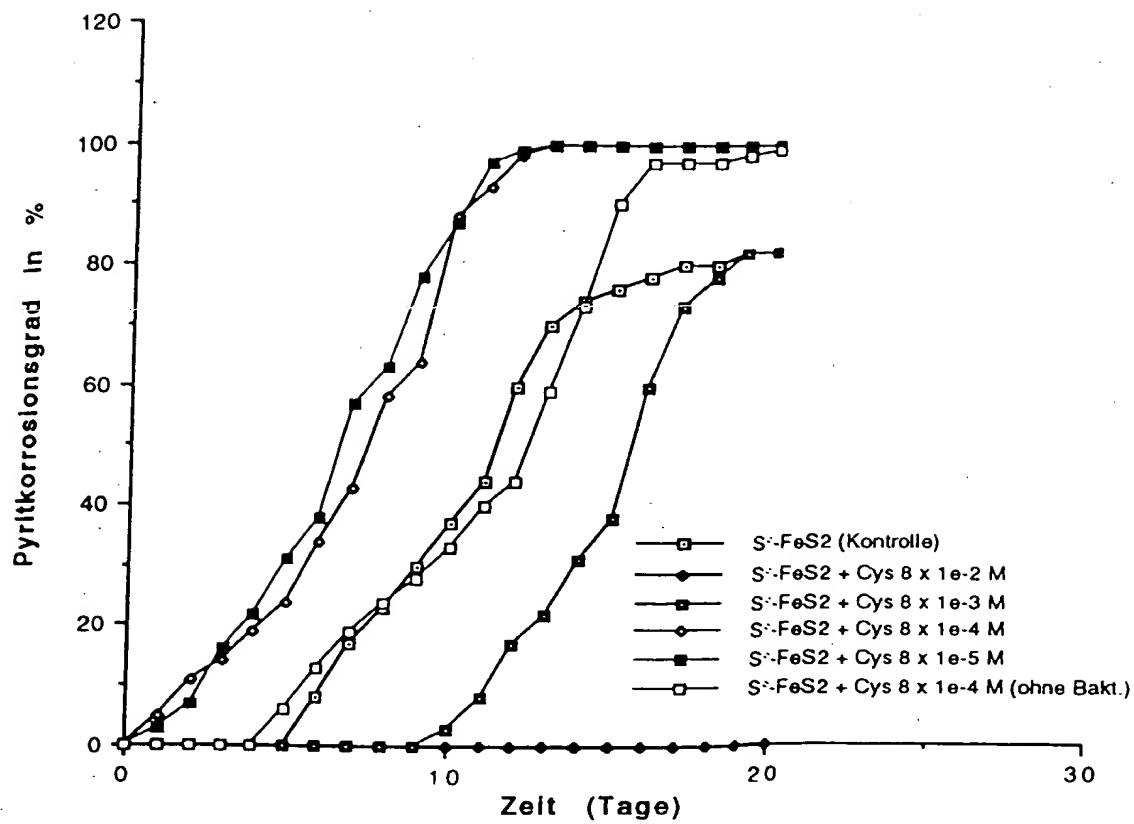


Abb. 1: Beziehung zwischen bakterieller Pyritkorrosion, Cysteinkonzentration und Zeit der Exposition.

Patentansprüche

1. Verfahren zur mikrobiellen Laugung von sulfid-haltigen Materialien unter Verwendung von Mikroorganismen der Gattung *Thiobacillus*,

5 dadurch gekennzeichnet,

daß die Laugungsflüssigkeit eine Aminosäure ausgewählt aus Cystein, Methionin oder deren Derivaten oder ein Gemisch dieser Verbindungen enthält.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Laugungsflüssigkeit sowohl die Mikroorganismen der Gattung *Thiobacillus* als auch die Aminosäure oder deren Derivate oder ein Gemisch dieser Verbindungen enthält.

15

3. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

20 daß die Laugungsflüssigkeit die Aminosäure oder deren Derivate oder ein Gemisch dieser Verbindungen enthält und die Mikroorganismen der Gattung *Thiobacillus* der ablaufenden Flüssigkeit zugefügt werden.

25

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Konzentration der Aminosäure, des Amino-säure-Derivates oder des Gemisches in der wässrigen Laugungsflüssigkeit $\leq 8 \cdot 10^{-3}$ M ist.

30

3108-99 8

9

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Laugungsflüssigkeit auf 1 bis 4 eingestellt wird, bevorzugt auf 1,5 bis 2,0.

5

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als *Thiobacillus*-Species *T. ferrooxidans* eingesetzt wird.

7. Verwendung einer Aminosäure ausgewählt aus Cystein, Methionin oder deren Derivaten oder einem Gemisch dieser Verbindungen bei der mikrobiellen Laugung sulfidhaltiger Materialien.

15

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die sulfidhaltigen Materialien Sulfiderze sind, vorzugsweise Pyrit.

20

Verfahren zur mikrobiellen Laugung von sulfidhaltigen Materialien und Verwendung von schwefelhaltigen Aminosäuren bei der mikrobiellen Laugung

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein effektives und umweltschonendes Verfahren zur mikrobiellen Laugung von sulfidhaltigen Materialien, insbesondere von Sulfiderzen wie z. B. Pyrit, Markasit, Chalkopyrit, Bornit oder Covellin, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der wässrigen Laugungsflüssigkeit schwefelhaltige Aminosäuren oder deren Derivate zugesetzt werden. Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von schwefelhaltigen Aminosäuren oder deren Derivaten bei der mikrobiellen Laugung sulfidhaltiger Materialien, insbesondere bei der Laugung von Pyrit.